

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-175226

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)6月23日

C 01 G 45/00  
C 04 B 35/00  
H 01 M 4/86  
4/88

J  
T  
T

7202-4G  
8924-4G  
9062-4K  
9062-4K

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全10頁)

⑭ 発明の名称 ペロブスカイト構造を有する複合酸化物の製造法

⑯ 特 願 平2-325300

⑰ 出 願 平2(1990)11月29日

特許法第30条第1項適用 平成元年9月23日、日本化学会九州支部・同中国四国支部合同大会実行委員会発行の「日本化学会九州支部・中国四国支部合同大会講演予稿集」に発表

優先権主張 ⑱ 平2(1990)2月7日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平2-28045

㉑ 平2(1990)7月19日 ㉒ 日本(JP) ㉓ 特願 平2-189365

㉔ 平2(1990)7月19日 ㉕ 日本(JP) ㉖ 特願 平2-189366

㉗ 発 明 者 松 本 泰 道 熊本県熊本市保田窪本町50番地

㉘ 発 明 者 本 坊 壽 吉 熊本県熊本市帯山3丁目41番27号

㉙ 出 願 人 チ ッ ソ 株 式 会 社 大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

㉚ 代 理 人 弁 理 士 藤 本 博 光 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ペロブスカイト構造を有する複合酸化物の  
製造法

## 2. 特許請求の範囲

(1) ペロブスカイト構造を有する  $\text{LaMnO}_3$  もしくは  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (ここで  $0 \leq x < 6$  である) 系の複合酸化物膜。

(2) ペロブスカイト構造を有する  $\text{LaMnO}_3$  系もしくは  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (ここで  $0 \leq x < 6$  である) 系の複合酸化物粉体。

(3)  $\text{La}$  と  $\text{Mn}$  の塩の混合液 [ $\text{La} / \text{Mn} = 1$  以上 (モル比)] を電解液とし、1.8 ボルト以上 (参照極を  $\text{Ag} / \text{AgCl}$  とした場合) の電圧で電気分解することを特徴とするペロブスカイト構造を有する  $\text{LaMnO}_3$  系複合酸化物の製造法。

(4) 電気分解時間を調節することにより膜状もしくは粉末状の  $\text{LaMnO}_3$  系複合酸化物を生成さ

せ、得られた複合酸化物を焼結する請求項(3)記載の製造法。

(5)  $\text{La}$ 、 $\text{Sr}$  および  $\text{Mn}$  の塩の混合液を電気分解液とし、電解電圧 2.0 ~ 2.5 ボルト (参照極  $\text{Ag} / \text{AgCl}$  とした場合) で電気分解した後、加熱することを特徴とするペロブスカイト構造を有する式



(ただし、 $0 \leq x < 6$  である) で表わされる複合酸化物の製造法。

(6) 電気分解液の組成が  $\text{La} : \text{Sr} : \text{Mn} = 999 : 1 : 1 \sim 100 : 900 : 1$  (モル比) である請求項(5)記載の製造法。

(7) 酸素の存在下、500 °C 以上で加熱する請求項(5)記載の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、固体電解質型燃料電池の正極などに使用する、ペロブスカイト構造を有する複合酸

物の製造法に関する。更に詳しくは、 $\text{LaMnO}_3$ 、系および $\text{La}-\text{Sr}-\text{Mn}$ 系複合酸化物の粉末体もしくは薄膜体の製造法に関する。

〔従来の技術〕

近年、地球をとりまく環境とりわけ大気汚染、酸性雨、極地上空におけるオゾンホール、地球の温暖化などが問題となっている。

$\text{CO}_2$ は温暖化をもたらす気体であり、天然ガス、石油化学品（原油、灯油、ガソリン等）および石炭などのエネルギー利用の結果として生成する近代産業の廃物であるといえる。エネルギー消費量の90%近くが天然ガス、石油化学品および石炭でしめられており、その約1/3が火力発電用に消費されている。火力発電の発電効率は約40%程度で効率が悪く、また、石油化学品、天然ガス、石炭などの資源の枯渇が心配されていることから無公害で、かつ高い発電効率をもつ固体燃料電池が注目されている。固体燃料電池は大別すると電解質の種類によってリン酸型、熔融炭酸塩型および固体電解質型に分類されるが発電効率の高さと、

ハンドリングのし易さから固体電解質燃料電池に特に期待が集まっている。

固体電解質型燃料電池は電解質に酸化物イオン導電体である安定化ジルコニアを用いているが低温では導電率が低いため作動温度は1000℃と高い温度が必要となる。

この型の燃料電池は液体や融体を用いないために電池システムが簡単でかつ高温作動時の排熱利用も容易であることから最も期待されている燃料電池系であるが、1000℃の高温で酸化および還元雰囲気中で長時間作動させるため電池構成材料の選択と作成法が問題となる。

電池構成材料のうち空気電極材料として要求される性質は電気伝導度が高いこと、酸素雰囲気中で安定であること、蒸気圧が低いこと、電解質と反応しないこと、電解質と熱膨脹率が近いこと、薄膜に加工し易いなどが要求される。かかる要求に対して、現在用いられる材料としてはペロブスカイト型ランタン系遷移金属酸化物の $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 、 $\text{LaCoO}_3$ 、 $\text{LaMnO}_3$ などがあるが、この

中でも特に $\text{LaMnO}_3$ および $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ は上記の条件を満たすすぐれた電気電極材料として、ほとんどの固体電解質燃料電池に採用されている。

しかしながら、従来技術では原料を所定のモル比に混合し1000℃以上の高温で長時間焼成する方法で $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ を得ているために焼結のし易い、粒径の均一な微粒子が必要とされており、また、かかる方法では大面積の薄膜をつくることのできないために、粒径が均一で安価な微粒子を得る方法や大面積薄膜を形成する方法が望まれている。

固体電解質型燃料電池は電解質がセラミックスのために内部抵抗が大きくより低い温度で高効率のセル性能をひきだすためにはセル構成材料の内部抵抗を減らす必要がある。

このため両電極の薄膜化が重要な課題となっている。電極薄膜の作成法としてはプラズマスプレー法、CVD法、蒸着法、PFスパッター法等が試みられているが大面積化と経済性に難点がありより低コストの大面積薄膜の形成法が望まれている。

る。

経済性を考慮した薄膜形成方法として電極表面に電極材料を塗布して焼結する方法も試みられているが、この方法では1000℃以上の高温で焼結する必要があり、この際電極板と薄膜が剥離する難点がある。

一方、従来から行なわれている粉末の成形体は、通常ホットプレス等で1000℃以上の高温下、400 kgf/cm<sup>2</sup>以上の加圧で2時間以上焼結して得られるが、このような方法では、固体電解質燃料電池の正極などに使用する際、実用上最も重要な

$\text{LaMnO}_3$ の大面積の薄膜は、1100℃以上の高温で焼結しなければならない。たとえば、ホットプレスの黒鉛型に $\text{LaMnO}_3$ の粉末を入れ1100℃以上の高温で焼結した場合には $\text{LaMnO}_3$ の粉末と黒鉛型と黒鉛型とが反応し焼結体と黒鉛型とが接合し、冷却時に焼結体と黒鉛型との熱膨脹係数の差で生じる応力によって焼結体にクラックが生じてしまう等の問題点がある。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、これらの問題点に鑑み実用上極めて重要なペロブスカイト構造を有する複合酸化物、すなわち $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系薄膜、および粒径が均一で低温で焼結可能な $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系粉末体の製造方法を提供することにある。

また、ペロブスカイト構造を有する $\text{LaMnO}_3$ 系薄膜、および低温で焼結可能な $\text{LaMnO}_3$ 系粉末体とこれらの製造方法を提供することである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明のペロブスカイト構造を有する薄膜、粉末体、 $\text{LaMnO}_3$ の製造法および $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の製造法はつぎの(1)～(7)に示される。

(1) ペロブスカイト構造を有する $\text{LaMnO}_3$ 系もしくは $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ （ここで $0 \leq x < 6$ である）系の複合酸化物膜。

(2) ペロブスカイト構造を有する $\text{LaMnO}_3$ 系もしくは $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ （ここで $0 \leq x < 6$ である）系の複合酸化物粉末体。

(3)  $\text{La}$ と $\text{Mn}$ の塩の混合液（ $\text{La}/\text{Mn} =$

1以上（モル比））を電解液とし、1.8ボルト以上（参照極を $\text{Ag}/\text{AgCl}$ とした場合）の電解圧で電気分解することを特徴とするペロブスカイト構造を有する $\text{LaMnO}_3$ 系複合酸化物の製造法。

(4) 電気分解時間を調節することにより膜状もしくは粉末状の $\text{LaMnO}_3$ 系複合酸化物を生成させ、得られた複合酸化物を焼結する請求項(3)記載の製造法。

(5)  $\text{La}$ 、 $\text{Sr}$ および $\text{Mn}$ の塩の混合液を電気分解液とし、電解電圧2.0～2.5ボルト（参照極 $\text{Ag}/\text{AgCl}$ とした場合）で電気分解した後、加熱することを特徴とするペロブスカイト構造を有する式



（ただし、 $0 \leq x < 6$ である）で表わされる複合酸化物の製造法。

(6) 電気分解液の組成が $\text{La}:\text{Sr}:\text{Mn} = 999:1:1 \sim 100:900:1$ （モル比）である(5)項記載の製造法。

(7) 酸素の存在下、500℃以上で加熱する

(5)項記載の製造法。

本発明の製造法における $\text{La}$ および $\text{Mn}$ の塩としては、水溶性の塩であればよく、たとえば、酢酸塩、蔞酸塩、硫酸塩などをあげることができる。塩の混合液は $\text{pH} = 8$ 以下にするのが好ましい。

混合液の $\text{La}$ と $\text{Mn}$ の組成比は、 $\text{La}/\text{Mn} = 1$ （モル比）以上であるが、好ましくは、1～10,000である。混合液の $\text{La}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Mn}$ の組成は、 $\text{La}:\text{Sr}:\text{Mn} = 999:1:1 \sim 100:900:1$ （モル比）の範囲内であればよい。この範囲外の場合は $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 組成および $\text{LaMnO}_3$ 組成を有する物質が得られない。

電気分解の際に用いられる電極薄板は不活性な電極材料であれば使用可能でたとえば $\text{Pt}$ 、 $\text{Au}$ 、炭素、 $\text{Pt}/\text{Ti}$ などがあげられる。

電気分解における電流密度は $0.5 \text{ A}/\text{cm}^2$ 以上であればよい、 $0.5 \text{ A}/\text{cm}^2$ 以下の電流密度では電極上に析出する $\text{LaMnO}_3$ もしくは $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の析出速度が遅くなり好ましくない。電流密度が大きくなると電極上に析出した $\text{LaMnO}_3$ もしくは

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ は制御された粒度約 $0.1 \mu$ の粉末体となって析出するので電流密度を変えることによって電極上への薄膜を形成し均一な粒径をもつ粉末体を任意に得ることができる。得られた薄膜または粉末体はいずれも非晶質であってこれらを薄膜にあっては500℃以上の温度で加熱することによって、また粉末体にあっては500℃以上の温度で焼結することによって $\text{LaMnO}_3$ もしくは $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ペロブスカイトの薄膜状または焼結体を得ることができる。

電気分解における電圧では参照極によって異なるが、 $\text{Ag}/\text{AgCl}$ とした場合 $\text{LaMnO}_3$ 系複合酸化物の製造法においては、1.8ボルト以上の定電圧である。1.8ボルトに満たない場合には $\text{MnO}_2$ 等の不純物の析出が見られる。

1.8～2.5ボルトの範囲内の定電圧で電気分解を行なうと、電気分解開始後10～20分間では $\text{LaMnO}_3$ の組成を有する薄膜が析出するが、電気分解の時間が20分以上になると電極上から平均粒径 $0.1 \mu$ 以下の均一な粉末体が析出沈殿する。し

たがって、電気分解時間を制御することによって  $\text{LaMnO}_3$  の薄膜と均一な粒系を有する粉末体を任意に得ることができる。得られる薄膜または粉末体はいずれも非晶質であって、これらを500℃以上の温度で焼結することによってペロブスカイト構造を有する  $\text{LaMnO}_3$  の薄膜状または焼結体を得ることができる。

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  で表わされる複合酸化物の製造法の場合、電気分解の際の電圧は、2.0～2.5ボルト範囲の定電圧である。2.0ボルトに満たない場合には  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  等の不純物の析出が見られ、また、2.5ボルトをこえると  $\text{Mn}_2\text{O}_4$  が生成し  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  の組成を有する物質が得られない。

2.0～2.5ボルトの範囲内の定電圧で電気分解を行なうと、電気分解開始後10～20分間では  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  の組成を有する薄膜が析出するが、電気分解の時間が20分以上になると電極上から平均粒径0.1μ以下の均一な粉末体が析出沈殿する。したがって、電気分解時間を制御すること

によって  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  の組成を有する薄膜と均一な粒径を有する粉末体を任意に得ることができる。得られた薄膜または粉末体はいずれも非晶質であってこれらを500℃以上の温度で焼結することによってペロブスカイト構造を有する  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  の薄膜状または焼結体を得ることができる。

参照極として上記の銀電極 ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ )、他に飽和カロメル電極 ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ )、水素電極 ( $\text{H}_2/\text{H}^+$ ) などが使用される。

#### 〔実施例〕

以下に実施例にて本発明の複合酸化物の製造法を示す。実施例における電解電位に対する複合酸化物の回折強度の相対強度比は  $\text{LaMnO}_3$  の (100) 反射に起因する  $2\theta = 22.74^\circ$  の反射強度 [ $I(\text{LaMnO}_3)$ ] と  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  の (211) 反射に起因する  $2\theta = 36.0^\circ$  の反射強度 [ $I(\text{Mn}_2\text{O}_3)$ ] から次式で求めた。

$$\frac{I(\text{LaMnO}_3)}{I(\text{LaMnO}_3) + I(\text{Mn}_2\text{O}_3)} \quad \dots (2)$$

この相対強度比は  $\text{LaMnO}_3$  の定性的な存在比率を示す。

実施例における電解電位に対する複合酸化物の回折線の相対強度比は、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  の (100) 反射に起因する  $2\theta = 22.74^\circ$  の反射強度 [ $I(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3)$ ] と  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  の (211) 反射に起因する  $2\theta = 36.0^\circ$  の反射強度 [ $I(\text{Mn}_2\text{O}_3)$ ] から次式で求めた。

$$\frac{I(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3)}{I(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3) + I(\text{Mn}_2\text{O}_3)} \quad \dots (3)$$

この値は、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  の定性的な存在比率を示す。複合酸化物中のストロンチウムとランタンとの比率 ( $\text{Sr}/\text{La}$ ) は、電解生成物を塩酸に完全溶解し、I PC 発光分光分析法にて測定した。

#### 〔実施例1～4〕

純度90%の  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  と  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  を用い電気分解液の  $\text{La}$  と  $\text{Mn}$  のモル比が1, 10, 100 および1000になるように秤量した後、それぞれ純水に溶解混合した4種類の液組成を有する電気分解液を調製した。

これらの液を白金板電極で用いて電流密度0.5 A/cm<sup>2</sup>, pH=1になる条件で3時間電気分解を行なった。ついで白金板を取り出し蒸留水で十分に洗浄した後、乾燥し800℃で5時間処理した。

これらの電解生成物についてX線回折スペクトルを測定した。得られた回折スペクトルのうち  $\text{LaMnO}_3$  の (100) 反射に起因する  $2\theta = 22.74^\circ$  の反射強度と  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  の (211) 反射に起因する  $2\theta = 36.0^\circ$  の反射強度比から式(2)にしたがって

$\text{LaMnO}_3$  と  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  の定性的な存在比率を求めた。得られた結果を第1図に示す。

この図から電気分解液の  $\text{La}/\text{Mn}$  : モル比が100以上で  $\text{LaMnO}_3$  の単一相が得られることがわ

かる。さらに、これらの電解生成物を塩酸に溶解し液中のLaとMnの量をICPによって測定し電解生成物中のLaとMnのモル比を求めた。得られた結果を第2図に示す。この図に示したように電気分解液中のLa/Mnのモル比が100以上で電解生成物中のLa/Mnモル比が1となりLaMnO<sub>3</sub>の単一相が得られていることが明らかである。

#### (実施例5)

純度90%の硝酸ランタンLa(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>と硝酸マンガニMn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を用い、La:Mn=100:1(モル比)になるように秤量して、純水に溶解混合し、電気分解液を調製した。

試料極(10×10mm)および対極に白金を用い、参照極にはAg/AgClを使用し、pH=1、電解電圧2.0ボルトでそれぞれ15分間電気分解を行なった。

試料極板表面上に非晶質の複合酸化物膜が生成した。ついで試料極板を取り出し、蒸留水で充分洗滌の後、空气中、1000℃5時間で熱処理をして

および(211)反射に起因する回折が回折角 $2\theta = 17.88^\circ$ 、 $28.86^\circ$ 、 $30.92^\circ$ 、 $32.26^\circ$ および $36.0^\circ$ にそれぞれ認められ、ペロブスカイト構造を有するLaMnO<sub>3</sub>とMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が混在していることがわかる。

#### (実施例6~8)

実施例5において、La:Mn=100:1を10:1にかえて、電解電圧をそれぞれ2.1ボルト(実施例6)、1.9ボルト(実施例7)および1.8ボルト(実施例8)として他は同様に行なった。

得られた複合酸化物のX線回折スペクトルを測定し、相対強度比を算出した結果を第4図に示す。

実施例6および7で得られた複合酸化物の電子顕微鏡写真をそれぞれ第5図の(a)および(b)に示す。粒子の成長が著しく均一な粒径の粒子が得られることがわかる。

#### (比較例2~3)

実施例6において、1.8ボルトを1.6ボルト(比較例2)、および1.3ボルト(比較例3)にかえて、他は同様に行ない結果を第4図に示す。

膜状の複合酸化物を得た。そのX線回折スペクトルを測定し、その結果を第3図Aに示す。

第3図Aからペロブスカイト構造を有するLaMnO<sub>3</sub>の(100)反射に起因する回折 $2\theta = 22.7^\circ$ (面間隔 $d = 3.907 \text{ \AA}$ )、(110)反射に起因する回折角 $2\theta = 32.5^\circ$ (面間隔 $d = 2.752 \text{ \AA}$ )、(111)反射に起因する回折角 $2\theta = 40.36^\circ$ (面間隔 $d = 2.23 \text{ \AA}$ )、(200)反射に起因する回折角 $2\theta = 48.8^\circ$ (面間隔 $d = 1.939 \text{ \AA}$ )および(211)反射に起因する回折角 $2\theta = 57.74^\circ$ (面間隔 $d = 1.595 \text{ \AA}$ )が明瞭に確認され、ペロブスカイト構造を有するLaMnO<sub>3</sub>の単一相であることがわかる。

#### (比較例1)

実施例5において、2.0ボルトを1.3ボルトにかえて、他は同様に行ない複合酸化物を得た。そのX線回折スペクトルを第3図Bに示す。

第3図Bは、実施例5の第3図Aのペロブスカイト構造を有するLaMnO<sub>3</sub>に起因する反射以外にMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の(101)、(112)、(200)、(103)お

第4図から電解電圧が1.8ボルト以上の領域ではMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混在が認められず、LaMnO<sub>3</sub>の単一相が得られることがわかる。

比較例2および3の複合酸化物の電子顕微鏡写真を第5図の(c)および(d)に示す。粒子の成長が阻害されていることがわかる。

#### (実施例9)

純度90%の硝酸ランタン、硝酸ストロンチウム、硝酸マンガンを、La:Sr:Mn=500:500:1(モル比)になるように秤量して、純水に溶解混合し、電気分解液を調製した。

試料極(10×10mm)および対極には白金を用い、参照極にはAg/AgClを使用し、pH=1、電解電圧2.1ボルトで電気分解を10分間行なった。

試料極板表面上に非晶質の酸化物膜が生成した。

この試料極板を取り出し、蒸留水で充分洗滌した後、乾燥し、空气中1000℃、5時間熱処理を行ない膜状の複合酸化物を得た。

得られた複合酸化物はSr/La=0.82(第7図)であり、La<sub>0.62</sub>Sr<sub>0.38</sub>MnO<sub>3</sub>で示されることが

を確認した。また、X線回折スペクトルを測定した結果は第8図であり、得られた複合酸化物はペロブスカイト構造であることを示した。

走査顕微鏡で観察した結果を第10図(d)に示す。回折線の相対強度比は1〔第6図(a)〕である。

#### (実施例10)

実施例9において、電解電圧2.1ボルトを2.3ボルトにかえて、他は同様に行ない膜状のペロブスカイト構造を有する、 $\text{La}_{0.62}\text{Sr}_{0.38}\text{MnO}_3$ 、複合酸化物を得た。

そのSr/Laを第7図、相対強度比を第6図に示す。

#### (実施例11)

実施例9において、電気分解10分間を40分間にかえて、他は同様に行ない、粉末状のペロブスカイト構造を有する $\text{La}_{0.62}\text{Sr}_{0.38}\text{MnO}_3$ 、複合酸化物を得た。そのSr/Laを第7図、相対強度比を第6図に示す。

#### (比較例4～6)

粒径からなる $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の集合体であることがわかる。

#### (比較例7)

実施例12において、電解電圧2.1ボルトを1.8ボルトにかえて、他は同様に行なった。得られた酸化物のX線回折スペクトルを第9図(B)に示す。 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ に基づく反射が認められ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の単一相は得られない。

#### (発明の効果)

本発明の $\text{LaMnO}_3$ 系複合酸化物の製造法は、1.8～2.5ボルトの範囲内の定電圧での電気分解により、ペロブスカイト構造を有する $\text{LaMnO}_3$ 系複合酸化物を生成させることが特徴であり、薄膜状または粒子状の該複合酸化物を得られる。

本発明のLa-Sr-Mn系複合酸化物の製造法は、電気分解法によりペロブスカイト構造を有する複合酸化物を生成させることが特徴であり、従来の方法より低温度で焼結可能なことである。

#### 4. 図面の簡単な説明

実施例9において、電解電圧2.1ボルトを比較例、それぞれ1.3ボルト、1.6ボルトおよび1.9ボルトにかえて他は同様に行なった。得られた酸化物のSr/Laの値は第7図、相対強度比を第6図に示す。

第6図から、2.0ボルト未満の低電圧では $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の単一相は得られなかった。

#### (実施例12～14)

実施例9において、 $\text{La}:\text{Sr}:\text{Mn}=500:500:1$ を999:1:1(実施例12)、990:10:1(実施例13)、900:100:1(実施例14)にかえて他は同様に行ない、ペロブスカイト構造を有する複合酸化物を得た。

得られた複合酸化物について走査型電子顕微鏡で観察した結果を第10図(a)〔実施例12〕、第10図(b)〔実施例13〕、第10図(c)〔実施例14〕に示した。

また、実施例12で得られた複合酸化物のX線回折スペクトルを第9図(A)に示す。

これらの図より、いずれの複合酸化物も均一な

第1図は、電解液組成にともなうX線回折ピークの強度比の変化を示し強度比は $1/\text{LaMnO}_3 + 1/\text{Mn}_2\text{O}_3$ を表す。

第2図は電解液組成にともなう電解生成物中の $[\text{La}]/[\text{Mn}]$ 比の変化を示す。

第3図はX線回折スペクトルを示し、○はペロブスカイト構造を有する $\text{LaMnO}_3$ の反射、△は $\text{Mn}_2\text{O}_3$ による反射を示す。Aは実施例5の結果、Bは比較例1の結果である。

第4図は $\text{LaMnO}_3$ の(100)反射に起因する $2\theta=22.74^\circ$ の反射強度 $[I(\text{LaMnO}_3)]$ と $\text{Mn}_2\text{O}_3$ の(211)反射に起因する $2\theta=38.0^\circ$ の反射強度 $[I(\text{Mn}_2\text{O}_3)]$ から式(1)で算出された相対強度比と電解電位の関係を示す。

第5図の(a)は実施例6、(b)は実施例7、(c)は比較例2、(d)は比較例3でそれぞれ得られた複合酸化物の粒子構造の走査型電子顕微鏡写真である。

第6図は電解電位と、相対強度比( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の定性的な存在比率)との関

係を示す。

第7図は電解電位と得られる複合酸化物の  $Sr/La$  との関係を示す。

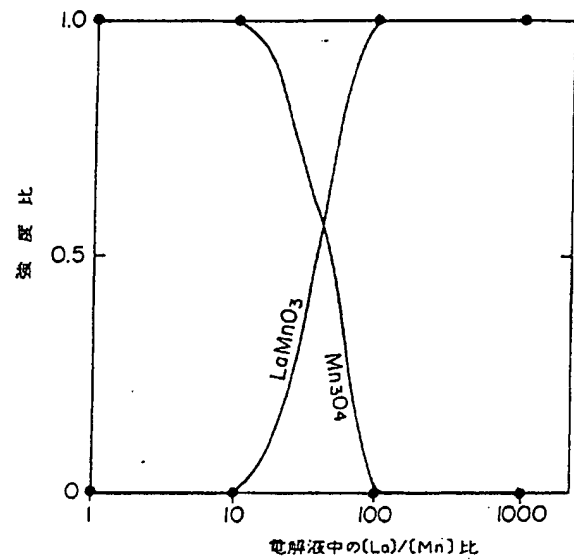
第8図は実施例9で得られた複合酸化物のX線回折スペクトル、( ) は反射面を示す。

第9図はX線回折スペクトルを示し、(A) は実施例12、(B) は比較例7の複合酸化物であり、 $\bullet$  は  $Mn, O$  に基づく反射を示す。

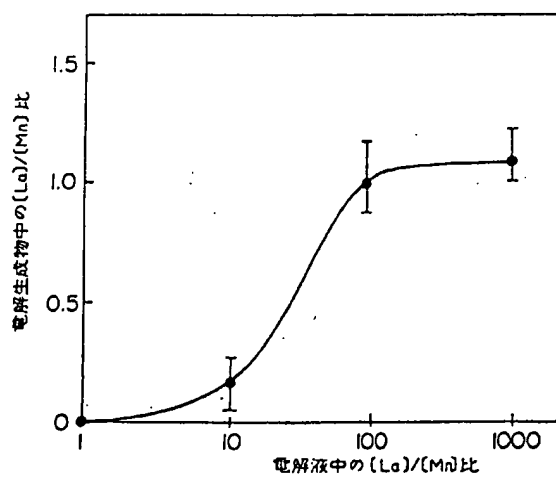
第10図の (a) は実施例12、(b) は実施例13、(c) は実施例14、(d) は実施例9の複合酸化物の粒子構造の走査型電子顕微鏡写真を示す。

出願人代理人 藤 本 博 光

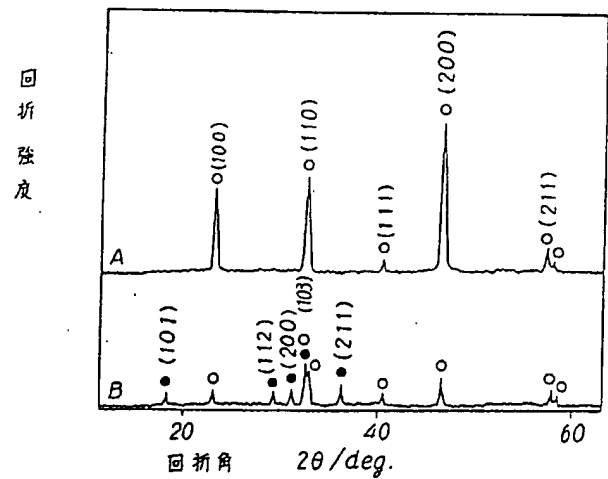
第1図



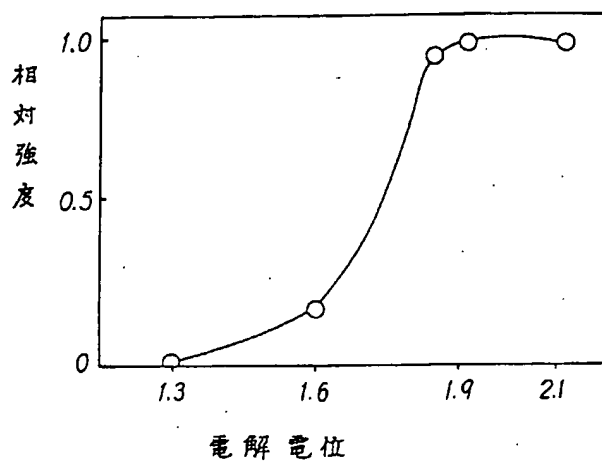
第2図



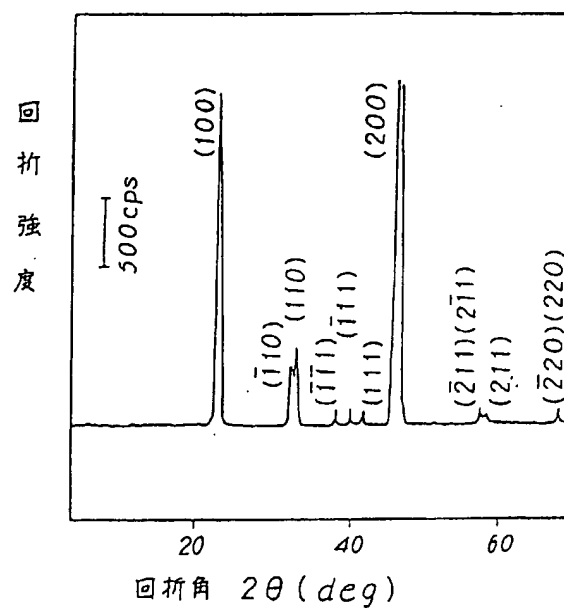
第3図



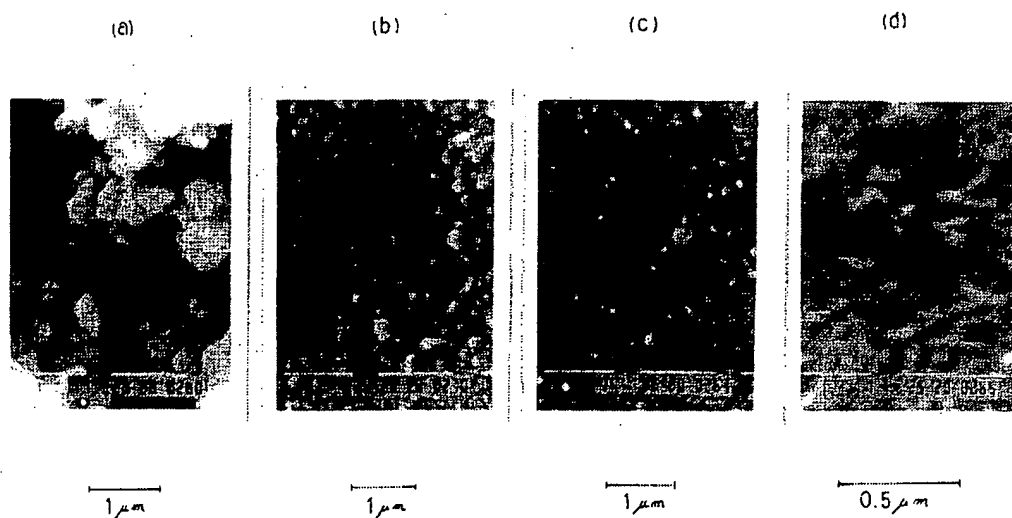
第4図



第8図

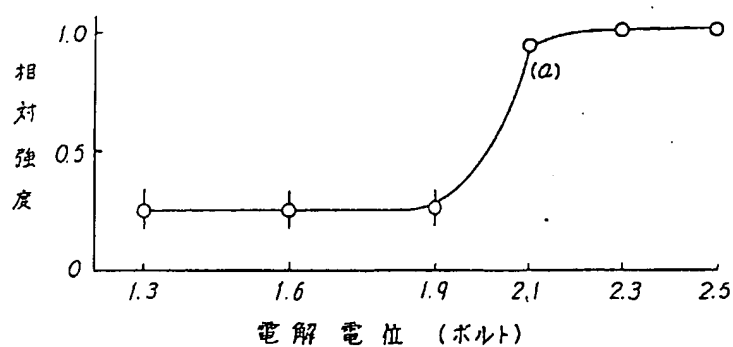


第5図

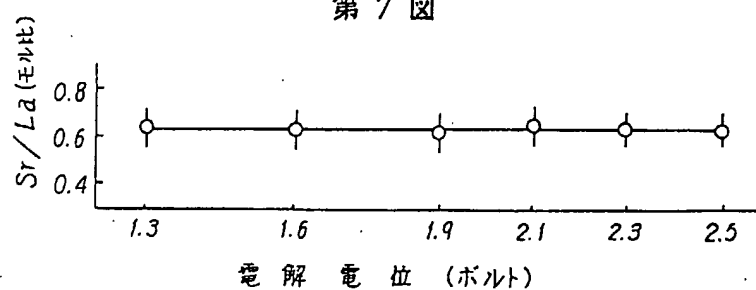




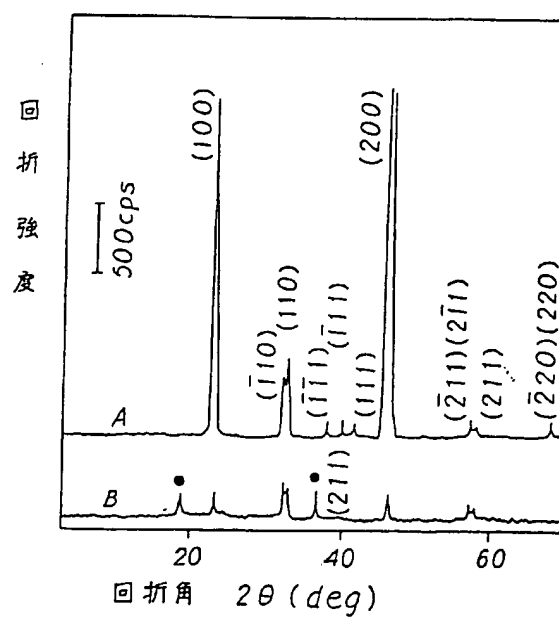
第6図



第7図



第9図



第10図

